

PAT-NO: JP411025515A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11025515 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: January 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KOBAYASHI, ISAO  
ONDA, TOMOHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
KAO CORP. N/A

APPL-NO: JP09178271  
APPL-DATE: July 3, 1997

INT-CL (IPC): G11B007/24, C22C005/06 , C23C014/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the chemical stability with respect to a silver optical reflection layer and to improve the reliability and the durability of the optical reflection layer.

SOLUTION: The optical recording medium is constituted of successively laminating an organic coloring material recording layer 2, an optical reflection layer 3 and a protective layer 4 on a substrate 1. The layer 3 is formed by the silver-ruthenium alloy, in which the silver contains ruthenium for 0.5 to 20 atom %, or the silver-ruthenium group alloy in which the silver contains ruthenium for 0.5 to 10 atom %, and contains at least more than one element for 0.1 to 10 atom %, among rhodium, palladium, iridium, platinum and

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25515

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I                  |
|---------------------------|-------|----------------------|
| G 1 1 B 7/24              | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24 5 3 8 E |
| C 2 2 C 5/06              |       | C 2 2 C 5/06 Z       |
| // C 2 3 C 14/14          |       | C 2 3 C 14/14 D      |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-178271

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月3日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 小林 功

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社  
社研究所内

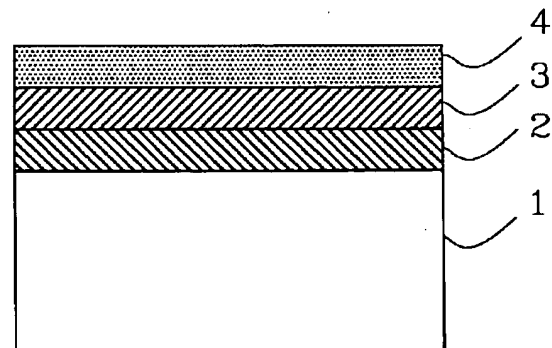
(74) 代理人 弁理士 笹島 富二雄

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 銀光反射層に比べて化学的安定性を改善し、光反射層の信頼性及び耐久性を向上する。

【解決手段】 基板1上に、有機色素記録層2、光反射層3、及び保護層4を順次積層して構成した光記録媒体の光反射層3を、銀にルテニウムを0.5~20原子%含有した銀-ルテニウム合金、又は、銀にルテニウムを0.5~10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうち少なくとも1種以上の元素を0.1~10原子%含有する銀-ルテニウム基合金で形成する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層が、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層が、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設けた請求項1又は2に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、特に、銀を主成分とする銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層を有する光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光記録媒体である光ディスクの光反射層には、金或いはアルミニウム合金が広く用いられている。金は反射率が高く、しかも化学的に安定であるため、主に有機色素を記録層に有する追記型光ディスク(CD-R等)に利用されている。ただし、金は高価であり、製造コストを削減するためにはより安価な材料が望まれる。

【0003】一方、アルミニウム合金は、安価で、比較的高い反射率を有し、化学的にも比較的安定なため、再生専用の光ディスク(CD-ROM、DVD-ROM等)や、書換え型光ディスク(CD-RW、DVD-RAM、MO等)に用いられている。しかし、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層では、有機色素記録層における光ビームの減衰を補えるに十分な高い反射率が要求されるため、反射率が金ほど高くはないアルミニウム合金を用いるまでには至っていない。

【0004】金やアルミニウム合金以外の光反射層材料としては、金と同程度或いはそれ以上の反射率を有する銀が考えられる(特開昭57-212638号公報等参照)。しかも、銀は金よりもはるかに安価であるため、高い反射率と経済性の両面を満足し、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層にも適用し得るものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銀は化学的にはそれほど安定ではなく、これを光記録媒体の光反射層として利用した場合、光記録媒体の信頼性に問題が生じるおそれがある。特に、その光記録媒体を長期間保存した際にエラー発生率が増加するといった問題が生

じ易い。

【0006】銀の化学的安定性を向上させる方法としては、銀に他の金属元素を添加し、銀合金を形成する方法が提案されている(例えば、特開昭61-134945号公報、特開平3-122845号公報等参照)。本発明者も、それらの合金を用いて光ディスクを作製し、その耐環境試験を行なったが、十分な性能は得られなかった。

【0007】本発明はこのような従来の問題点に鑑み、アルミニウム合金よりも反射率が高く、且つ、金より安価な銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層を用いることにより、銀を用いた光反射層に比べ化学的安定性を向上させ、信頼性及び耐久性の優れた光記録媒体を提供することを目的とする。尚、特開平5-21704号公報には、光反射層の多数の候補材料のうちの1つとして銀が例示されており、これら候補材料を用いた光反射層の化学的安定性を高めるための10種以上の添加元素の1つとしてルテニウムが例示されている。しかしながら、銀とルテニウム合金についての記載はなく、組成比率等の詳細な記載も全くなく、実施例にも記載されていない。即ち、特定の組成比率の銀-ルテニウム合金反射膜が記載或いは示唆されているとは言えない。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明では、基板と、該基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、光反射層を、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金で構成する。同様に、請求項2に係る発明では、基板と、基板上に積層される光反射層とを有する光記録媒体において、前記光反射層を、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、且つ、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金で構成する。

【0009】このような構成とすることにより、光反射層の化学的安定性を向上させることができる。銀-ルテニウム合金或いは銀-ルテニウム基合金において、ルテニウム含有率が0.5原子%よりも少ない場合には、銀に顕著な化学的安定性を付加することができない。逆に、銀以外の原子が20原子%よりも多いと化学的安定性は増加するが、銀合金の反射率が低下すると共に、高価なルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金等の含有率が増えるため経済的にも好ましくない。

【0010】本発明の光記録媒体は、再生専用型、書換え型、追記型のいずれのタイプの光記録媒体にも適用できるが、請求項3に係る発明のように、前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設け、高反射率と経済性を強く要求される追記型の光記録媒体として用いた

3

場合に最も効果的である。この場合、光反射層の上に、保護層、接着層、第2基板などの層を順次積層した構成としてもよい。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の光記録媒体の一実施形態である追記型光ディスクの構造を示す断面図である。基板1の上に、有機色素記録層2、光反射層3、及び保護層4が順次積層してある。

【0012】基板1は、記録用光ビーム及び再生用光ビームに対して透明な材質、例えば樹脂やガラス等から構成するのが好ましく、特に、取り扱いが容易で安価であることから、樹脂が好ましい。樹脂としては具体的には例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。基板の形状及び寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その厚さは、通常0.5～3mm程度、直径は40～360mm程度である。基板の表面には、情報を記録したプリピット或いはトラッキング用やアドレス用のためにグルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0013】有機色素記録層2を形成する色素薄膜の色素としては、光、例えばレーザのエネルギーを吸収して光学的性質が変化するものであれば、特に制限されない。具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間CTコンプレックス系色素等が好ましく用いられる。また、これらの色素は単独で或いは併用して用いることができる。また、色素薄膜には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0014】有機色素記録層2の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明な基板1上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。有機色素記録層2の色素薄膜の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、光反射層3の光学物性及び色素薄膜の材質等に応じて適宜選択され、通常、120～150nmの範囲である。

【0015】光反射層3は、銀にルテニウムを0.5～20原子%含有した銀-ルテニウム合金、又は、銀にルテニウムを0.5～10原子%含有し、更に、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金のうちから選択した少なくとも1種以上の元素を0.1～10原子%含有する銀-ルテニウム基合金が用いられる。銀-ルテニ

4

ウム合金におけるルテニウムの組成比率は、高い反射率を得るためには10原子%以下が好ましく、特に、5原子%以下が更に好ましい。同様に、銀-ルテニウム基合金における銀以外の元素を併せた組成比率についても、10原子%以下が好ましく、特に、5原子%以下が更に好ましい。光反射層3の厚さは、通常10～200nmに設定される。これより薄いと高い反射率は得られず、また、これより厚くても顕著な効果が現れない。

【0016】光反射層3の形成方法は特に限定されないが、均質な膜を容易に形成でき、大量生産も容易である、スパッタリング法や真空蒸着法等の気相成長法を用いるのが好ましい。保護層4は、光反射層3を形成した後、耐摩擦性や耐食性を向上させるために、単層または複数層設けられる。

【0017】この保護層4は、種々の有機系或いは無機フィラーを混合した有機系物質から構成されることが好ましく、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、合計で0.1～100μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ロールコート等、通常の方法により形成することができる。

【0018】上述した構成の追記型光ディスクでは、基板1側から記録用光ビームを照射することにより、有機色素記録層2の光学的性質を変化させて情報信号を記録する。一方、再生時には、記録用光ビームよりも弱く、有機色素記録層2の光学的性質が変化しない程度の再生用光ビームを基板1側から照射し、その反射光に基づいて、記録された情報信号を読み出す。この反射光は、有機色素記録層2で減衰するが、銀-ルテニウム合金、又は、銀-ルテニウム基合金を用いた光反射層3は、アルミニウム合金以上の反射率を有し、実用上問題のない強度の反射光を得ることができる。

【0019】更に、銀-ルテニウム合金、又は、銀-ルテニウム基合金を用いた光反射層3は、従来、銀反射層の欠点とされていた信頼性、耐久性が改善され、金反射膜を用いた光ディスクと同等の信頼性、耐久性を示す。これにより、例えば、光ディスクを高温度高湿度下で長期間保存した場合でも、エラー発生率が著しく大きくなるようなことはない。

【0020】尚、本発明は上述した追記型光記録媒体の他、再生専用型、書換え型等の各種光記録媒体に適用可能である。再生専用型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に、保護層、接着層、第2基板等を有するものが考えられ、書換え型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に誘電体層、相変化型記録層、保護層、接着層、第2基板等の層を有するものが考えられる。また、磁気を利用した書換え型光記録媒体（光磁気ディスク等）の場合には、上述した基板と光反射層との他に、干渉層、再生層、非磁性中間

層、磁性記録層、磁性書込み層、保護層等の層を有するものが考えられる。

【0021】[実施例]以下に本発明の効果を具体的に示すために、実施例をあげて説明する。

(実施例1) 直径120mm、板厚1.2mmの螺旋状の案内溝を有するポリカーボネート基板を用い、シアニン系有機色素を有機色素記録層に、銀-ルテニウム合金(ルテニウム3原子%)を光反射層に用いた追記型光ディスク(CD-R)を作製した。

【0022】まず、シアニン色素を有機溶媒に溶解し、10 フィルターで濾過して不純物を取り除いた後、スピニングコート(エイブル社製)により基板上に塗布した。続いて、オーブンで加熱処理を行い、溶媒を完全に除去し、有機色素記録層を得た。次に、DCマグネトロンスパッタ装置により、膜厚100nmの銀-ルテニウム合金(ルテニウム3原子%)光反射層を成膜した。ターゲットには、純銀を用い、ターゲット上にルテニウムのチップを配置することにより、銀-ルテニウム合金膜を得た。組成比率は、ガラス基板上に直接銀-ルテニウム合金の単層膜を形成し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)にて、組成分析を行った。

【0023】光反射層を形成した後、紫外線硬化型樹脂をスピニングコート法で塗布し、紫外線照射によって硬化させ保護層を形成した。保護層の硬化後の膜厚は5μmであった。

(実施例2) 光反射層を、銀-ルテニウム合金(ルテニウム10原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0024】(実施例3) 光反射層を、銀-ルテニウム-ロジウム合金(ルテニウム2原子%、ロジウム1原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

(実施例4) 光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金(ルテニウム4原子%、パラジウム2原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0025】(実施例5) 光反射層を、銀-ルテニウム-イリジウム合金(ルテニウム3原子%、イリジウム1原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

(実施例6) 光反射層を、銀-ルテニウム-白金合金(ルテニウム5原子%、白金3原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0026】(実施例7) 光反射層を、銀-ルテニウム-金合金(ルテニウム7原子%、金1原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

(実施例8) 基板として、予め74分間のデータに対

応するビット(凹凸)が形成されているポリカーボネート基板を用い、有機色素記録層を設けず、光反射層を、銀-ルテニウム合金(ルテニウム20原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして再生専用光ディスク(CD-ROM)を作製した。

【0027】(実施例9) 光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金(ルテニウム10原子%、パラジウム5原子%)で形成した以外は、実施例8と同様にして再生専用光ディスクを作製した。

(比較例1) 光反射層を、銀で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

【0028】(比較例2) 光反射層を、銀で形成した以外は、実施例8と同様にして再生専用光ディスクを作製した。

(比較例3) 光反射層を、銀-ルテニウム合金(ルテニウム30原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追加型光ディスクを作製した。

【0029】(比較例4) 光反射層を、銀-ルテニウム-パラジウム合金(ルテニウム20原子%、パラジウム15原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。

(比較例5) 光反射層を、銀-ルテニウム合金(ルテニウム0.3原子%)で形成した以外は、実施例1と同様にして追加型光ディスクを作製した。

【0030】(参考例1) 光反射層を、金で形成した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した。以上のようにして得られた光ディスクの中で、追記型光ディスクに対して、以下のようにしてデータの記録を行なった。CDライティングソフトウェアにより、ホストコンピュータからデータを送信・変換し、CDレコーダー(SONY製CDW-900E)により74分間のEFM信号の記録を行なった。尚、CDレコーダーの記録用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口径NAは0.50である。

【0031】次に、全ての光ディスクについて未記録部の反射率及びブロックエラーレートの最大値をCD用信号評価機にて測定した。CD用信号評価機の読取り用ピックアップに用いられている半導体レーザの波長は780nm、光学レンズの開口径NAは0.45である。まず、初期の反射率及びブロックエラーレートの最大値を測定し、その後、各光ディスクを高温高湿度(80℃、85%RH)の条件下に1000時間放置し、更に、通常環境下に一昼夜放置した後、再度、未記録部の反射率及びブロックエラーレートの最大値の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

|       | ディスク<br>タイプ | 反射膜           | 反射率 (%) |     | 最大ブロックエラ<br>ーレート (C/S) |     |
|-------|-------------|---------------|---------|-----|------------------------|-----|
|       |             |               | 試験前     | 試験後 | 試験前                    | 試験後 |
| 実施例 1 | CD-R        | AgRu3at%      | 70      | 70  | 27                     | 30  |
| 実施例 2 | CD-R        | AgRu10at%     | 66      | 66  | 24                     | 27  |
| 実施例 3 | CD-R        | AgRu2Rh1at%   | 69      | 69  | 21                     | 24  |
| 実施例 4 | CD-R        | AgRu4Pd2at%   | 68      | 68  | 25                     | 28  |
| 実施例 5 | CD-R        | AgRu3Ir1at%   | 69      | 69  | 28                     | 30  |
| 実施例 6 | CD-R        | AgRu5Pt3at%   | 67      | 67  | 26                     | 27  |
| 実施例 7 | CD-R        | AgRu7Au1at%   | 66      | 66  | 21                     | 22  |
| 実施例 8 | CD-ROM      | AgRu20at%     | 75      | 75  | 16                     | 18  |
| 実施例 9 | CD-ROM      | AgRu10Pd5at%  | 78      | 78  | 18                     | 19  |
| 比較例 1 | CD-R        | Ag            | 72      | 71  | 21                     | 264 |
| 比較例 2 | CD-ROM      | Ag            | 90      | 89  | 26                     | 248 |
| 比較例 3 | CD-R        | AgRu30at%     | 49      | 49  | —                      | —   |
| 比較例 4 | CD-R        | AgRu20Pd15at% | 42      | 42  | —                      | —   |
| 比較例 5 | CD-R        | AgRu0.3at%    | 71      | 70  | 22                     | 210 |
| 参考例 1 | CD-R        | Au            | 69      | 69  | 24                     | 28  |

【0033】実施例1～実施例9の本発明の光ディスクでは、高温高湿試験の前後において、ブロックエラーレートの最大値はほとんど変化していない。これは、参考例1の、金で形成された光反射層を有する光ディスクと同等の結果である。これに対し、銀の光反射層を有する比較例1及び比較例2では、高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値は、試験前の10倍程度になっている。

【0034】また、比較例3と比較例4では、反射率が小さく、追記型光ディスク（CD-R）の反射率の規格値（65%）以下となってしまう。比較例5ではルテニウムの含有率が低く、銀合金の化学的安定性が十分ではないため、ブロックエラーレートの増加が抑えられていない。以上の結果より、本発明の光記録媒体は、高い反射率と耐久性とを兼ね備えたものであることが明らかになった。

【0035】

【発明の効果】上述した請求項1及び請求項2に係る発明によれば、光反射層を、銀-ルテニウム合金、或い \*

\*は、銀-ルテニウム基合金で形成したことにより、光反射層の化学的安定性が向上し、高い反射率と優れた信頼性及び耐久性を有する光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【0036】また、請求項3に係る発明によれば、有機色素記録層による光ビームの減衰を補うのに十分な高い反射率と、優れた信頼性及び耐久性とを有する銀-ルテニウム合金、或いは、銀-ルテニウム基合金の光反射層により、高性能の追記型の光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である追記型光ディスクの層構成を示す断面図

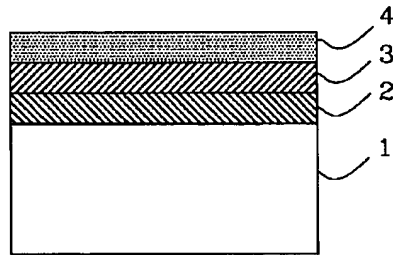
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機色素記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

(6)

特開平11-25515

【図1】



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the optical recording medium which has the light reflex layer of the silver-ruthenium alloy which uses silver as a principal component, or a silver-ruthenium radical alloy about an optical recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, gold or an aluminium alloy is widely used for the light reflex layer of the optical disk which is an optical recording medium. Since a reflection factor is high and gold's is chemically stable, it is used for the write once optical disks (CD-R etc.) which mainly have organic coloring matter in a recording layer. However, gold is expensive, and a cheaper ingredient is desired in order to reduce a manufacturing cost.

[0003] On the other hand, an aluminium alloy has a cheap and comparatively high reflection factor, and since it is chemical comparatively stable, it is used for the optical disks (CD-ROM, DVD-ROM, etc.) and rewriting mold optical disks only for playbacks (CD-RW, DVD-RAM, MO, etc.). However, since high reflection factor sufficient in the light reflex layer of CD-R which is a write once optical disk for attenuation of the light beam in an organic-coloring-matter recording layer to be suppliable is required, by the time a reflection factor uses the aluminium alloy which is not so expensive as gold, it will not have resulted.

[0004] As light reflex layer ingredients other than gold or an aluminium alloy, comparable as gold or the silver which has a reflection factor beyond it can be considered (reference, such as JP,57-212638,A). And since silver is far cheaper than gold, it satisfies both sides of a high reflection factor and economical efficiency, and can apply them also to the light reflex layer of CD-R which is a write once optical disk.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, silver is not so stable chemically, and when this is used as a light reflex layer of an optical recording medium, a possibility that a problem may arise is in the dependability of an optical recording medium. When the optical recording medium is saved especially for a long period of time, it is easy to produce the problem that an error incidence rate increases.

[0006] As an approach of raising silver chemical stability, other metallic elements are added to silver, and the approach of forming a silver alloy is proposed (for example, reference, such as JP,61-134945,A and JP,3-122845,A). Although this invention person also produced the optical disk using those alloys and performed the environmental test-proof, sufficient engine performance was not obtained.

[0007] In view of such a conventional trouble, rather than an aluminium alloy, this invention raises chemical stability compared with the light reflex layer using silver by using the light reflex layer of a silver-ruthenium alloy cheaper than gold with a high and reflection factor, or a silver-ruthenium radical alloy, and aims at offering the optical recording medium which was excellent in dependability and endurance. In addition, silver is illustrated by JP,5-21704,A as one of many candidate ingredients of a light reflex layer, and the ruthenium is illustrated as one of ten or more sorts of the alloying elements for



raising the chemical stability of the light reflex layer using these candidate ingredient. However, there is no publication about silver and a ruthenium alloy, there is also no detailed publication of a presentation ratio etc., and it is not indicated by the example, either. That is, it cannot be said that the silver-ruthenium alloy reflective film of a specific presentation ratio is indicated or suggested.

[0008]

[Means for Solving the Problem] For this reason, in the optical recording medium which has a substrate and the light reflex layer by which a laminating is carried out on this substrate, the silver-ruthenium alloy which did 0.5-20 atom % content of a ruthenium constitutes a light reflex layer from invention concerning claim 1 to silver. Similarly, in the optical recording medium which has a substrate and the light reflex layer by which a laminating is carried out on a substrate, the silver-ruthenium radical alloy of which 0.1-10 atom % content is done constitutes at least one or more sorts of elements which did 0.5-10 atom % content of a ruthenium, and chose said light reflex layer as silver from from among a rhodium, palladium, iridium, platinum, and gold from invention concerning claim 2.

[0009] The chemical stability of a light reflex layer can be raised by considering as such a configuration. In a silver-ruthenium alloy or a silver-ruthenium radical alloy, when there is less ruthenium content than 0.5 atom %, chemical stability remarkable in silver cannot be added. On the contrary, although it increases, since the content of chemical stability of an expensive ruthenium, a rhodium, palladium, iridium, platinum, gold, etc. increases, it is not economically desirable, if there are more atoms other than silver than 20 atom %, while the reflection factor of a silver alloy falls.

[0010] Although it is applicable to any optical recording medium of the type of the mold only for playbacks, a rewriting mold, and a postscript mold, the optical recording medium of this invention is the most effective when it uses as an optical recording medium of the postscript mold of which an organic-coloring-matter recording layer is prepared between said substrates and light reflex layers, and a high reflection factor and economical efficiency are strongly required like invention concerning claim 3. In this case, it is good on a light reflex layer also as a configuration which carried out the laminating of the layers, such as a protective layer, a glue line, and the 2nd substrate, one by one.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing below. Drawing 1 is the sectional view showing the structure of the write once optical disk which is 1 operation gestalt of the optical recording medium of this invention. On the substrate 1, the laminating of the organic-coloring-matter recording layer 2, the light reflex layer 3, and the protective layer 4 has been carried out one by one.

[0012] It is desirable to constitute from the transparent quality of the material, for example, resin, glass, etc. to the light beam for record and the light beam for playback, and especially, the substrate 1 is easy handling, and since it is cheap, resin is desirable [ the substrate ]. Polycarbonate resin, acrylic resin, an epoxy resin, ABS plastics, etc. can specifically as resin be used. Although especially the configuration and dimension of a substrate are not limited, it is a disk-like, and the thickness is about 0.5-3mm, and a diameter is usually about 40-360mm. On the surface of a substrate, predetermined patterns, such as a groove, are prepared if needed a sake [ PURIPITTO or the object for tracking which recorded information, or for the addresses ].

[0013] If the energy of light, for example, laser, is absorbed and optical property changes as coloring matter of the coloring matter thin film which forms the organic-coloring-matter recording layer 2, it will not be restricted especially. Specifically, the cyanine system coloring matter which is organic coloring matter, squarylium system coloring matter, crocodile NIUMU system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, thoria reel amine system coloring matter, anthraquinone system coloring matter, metal-containing azo system coloring matter, dithiol metallic complex system coloring matter, India aniline metal complex system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, naphthalocyanine system coloring matter, intermolecular CT complex system coloring matter, etc. are used preferably. Moreover, these coloring matter is independent, or can be used together and used. Moreover, an anti-oxidant, a binder, etc. can be added to a coloring matter thin film.

[0014] Although the approach of dissolving organic coloring matter in an organic solvent, and carrying

out a spin coat on the transparent substrate 1 as the formation approach of the organic-coloring-matter recording layer 2 is used preferably, vacuum deposition can also be used about the coloring matter which has sublimability like phthalocyanine system coloring matter. The thickness of the coloring matter thin film of the organic-coloring-matter recording layer 2 is suitably chosen according to the optical physical properties of the wavelength to be used and the light reflex layer 3, the quality of the material of a coloring matter thin film, etc. in consideration of record sensibility, figure of merit, etc. to the luminous energy used in order to record [ laser ], and the range of it is usually 120-150nm.

[0015] The light reflex layer 3 does 0.5-10 atom % content of a ruthenium at the silver-ruthenium alloy which did 0.5-20 atom % content of a ruthenium at silver, or silver, and a rhodium, palladium, iridium, platinum, and the silver-ruthenium radical alloy that does 0.1-10 atom % content of at least one or more sorts of elements chosen from among gold are used further. In order to obtain a high reflection factor, below 10 atom % of the presentation ratio of the ruthenium in a silver-ruthenium alloy is desirable, and below its pentatomic % is still more desirable especially. Similarly, also about the presentation ratio which combined elements other than the silver in a silver-ruthenium radical alloy, below 10 atom % is desirable and below pentatomic % is still more desirable especially. The thickness of the light reflex layer 3 is usually set as 10-200nm. When thinner than this, even if a high reflection factor is not obtained and it is thicker than this, remarkable effectiveness does not show up.

[0016] Although especially the formation approach of the light reflex layer 3 is not limited, it is desirable that can form the homogeneous film easily and mass production method also uses vapor growth, such as the easy sputtering method, an easy vacuum deposition method, etc. after forming the light reflex layer 3, in order that a protective layer 4 may raise abrasion resistance and corrosion resistance -- a monolayer -- or two or more layers are prepared.

[0017] As for this protective layer 4, it is desirable to consist of organic system matter which mixed various organic systems or inorganic fillers, and it is desirable to consist of matter which stiffened a radiation-curing mold compound and its constituent with radiations, such as an electron ray and ultraviolet rays, especially. Protection layer thickness is about 0.1-100 micrometers in total, and can usually form a spin coat, gravure spreading, a spray coat, a roll coat, etc. by the usual approach.

[0018] In the write once optical disk of a configuration of having mentioned above, by irradiating the light beam for record from a substrate 1 side, the optical property of the organic-coloring-matter recording layer 2 is changed, and an information signal is recorded. On the other hand, at the time of playback, it is weaker than the light beam for record, and the light beam for playback from which the optical property of the organic-coloring-matter recording layer 2 does not change and which is extent is irradiated from a substrate 1 side, and the recorded information signal is read based on the reflected light. Although this reflected light is decreased by the organic-coloring-matter recording layer 2, the light reflex layer 3 using a silver-ruthenium alloy or a silver-ruthenium radical alloy has a reflection factor more than an aluminium alloy, and can obtain the reflected light of the reinforcement which is satisfactory practically.

[0019] Furthermore, conventionally, the dependability and endurance which were made into the fault of a silver reflecting layer are improved, and the light reflex layer 3 using a silver-ruthenium alloy or a silver-ruthenium radical alloy shows dependability equivalent to the optical disk using the golden reflective film, and endurance. An error incidence rate seems not to become remarkably large by this, even when an optical disk is saved whenever [ high-humidity/temperature ] in the bottom for a long period of time.

[0020] In addition, this invention is applicable to various optical recording media, such as a mold only for playbacks besides the postscript mold optical recording medium mentioned above, and a rewriting mold. In the case of the optical recording medium of the mold only for playbacks, what has a protective layer, a glue line, the 2nd substrate, etc. other than the substrate and light reflex layer which were mentioned above can be considered, and when it is the optical recording medium of a rewriting mold, what has layers other than the substrate and light reflex layer which were mentioned above, such as a dielectric layer, a phase change mold recording layer, a protective layer, a glue line, and the 2nd substrate, can be considered. Moreover, what has layers other than the substrate and light reflex layer

using the MAG which were rewritten and were mentioned above in the case of mold optical recording media (magneto-optic disk etc.), such as an interference layer, a playback layer, a nonmagnetic interlayer, a magnetic recording layer, a layer write-in [ magnetic ], and a protective layer, can be considered.

[0021] [Example] -- an example is given and explained in order to show the effectiveness of this invention concretely below.

(Example 1) The write once optical disk (CD-R) which used cyanine system organic coloring matter for the organic-coloring-matter recording layer, and used the silver-ruthenium alloy (ruthenium 3 atom %) for the light reflex layer was produced using the polycarbonate substrate which has the diameter of 120mm, and the spiral guide rail of 1.2mm of board thickness.

[0022] First, cyanine dye was dissolved in the organic solvent, and after filtering with the filter and removing an impurity, it applied on the substrate by the spin coater (Able, Inc. make). Then, it heat-treated in oven, the solvent was removed completely, and the organic-coloring-matter recording layer was obtained. Next, the silver-ruthenium alloy (ruthenium 3 atom %) light reflex layer of 100nm of thickness was formed with DC magnetron sputtering equipment. At the target, the silver-ruthenium alloy film was obtained by arranging the chip of a ruthenium on a target using virgin silver. The presentation ratio formed the monolayer of a direct silver-ruthenium alloy on the glass substrate, and performed the component analysis with inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy equipment (ICP).

[0023] After forming the light reflex film, applied ultraviolet curing mold resin with the spin coat method, it was made to harden by UV irradiation, and the protective layer was formed. The thickness after hardening of a protective layer was 5 micrometers.

(Example 2) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium alloy (ruthenium 10 atom %).

[0024] (Example 3) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-rhodium alloy (ruthenium 2 atom %, rhodium 1 atom %).

(Example 4) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-palladium alloy (ruthenium 4 atom %, palladium 2 atom %).

[0025] (Example 5) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-iridium alloy (ruthenium 3 atom %, iridium 1 atom %).

(Example 6) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-platinum alloy (ruthenium pentatomic %, platinum 3 atom %).

[0026] (Example 7) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-gold alloy (ruthenium 7 atom %, golden 1 atom %).

(Example 8) Using the polycarbonate substrate with which the pit (irregularity) corresponding to the data for 74 minutes is beforehand formed as a substrate, an organic-coloring-matter recording layer was not prepared, but the optical disk (CD-ROM) only for playbacks was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium alloy (ruthenium 20 atom %).

[0027] (Example 9) The optical disk only for playbacks was produced like the example 8 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-palladium alloy (ruthenium 10 atom %, palladium pentatomic %).

(Example 1 of a comparison) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with silver.

[0028] (Example 2 of a comparison) The optical disk only for playbacks was produced like the example 8 except having formed the light reflex layer with silver.

(Example 3 of a comparison) The open-end optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium alloy (ruthenium 30 atom %).

[0029] (Example 4 of a comparison) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium-palladium alloy (ruthenium 20 atom %, palladium 15 atom %).

(Example 5 of a comparison) The open-end optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium alloy (ruthenium 0.3 atom %).

[0030] (Example 1 of reference) The write once optical disk was produced like the example 1 except having formed the light reflex layer with gold. In the optical disk obtained as mentioned above, to the write once optical disk, as it was the following, data were recorded. With CD lighting software, data were transmitted and changed from the host computer, and the EFM signal for 74 minutes was recorded by CD recorder (CDW-900 made from SONY E). In addition, NA of the wavelength of the semiconductor laser used for the pickup for record of CD recorder is 0.50 whenever [ 780nm and opening / of an optical lens ].

[0031] Next, the maximum of the reflection factor of the non-Records Department and a block error rate was measured in the signal evaluator for CD about all optical disks. NA of the wavelength of the semiconductor laser used for the pickup for read of the signal evaluator for CD is 0.45 whenever [ 780nm and opening / of an optical lens ]. First, the maximum of an early reflection factor and a block error rate was measured, and after that, after leaving each optical disk under the condition of whenever [ high-humidity/temperature ] (80 degrees C, 85%RH) for 1000 hours and further usually leaving it under an environment one whole day and night, maximum of the reflection factor of the non-Records Department and a block error rate was measured again. A result is shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

|       | ディスク<br>タイプ | 反射膜           | 反射率 (%) |     | 最大ブロックエラー<br>レート (C/S) |     |
|-------|-------------|---------------|---------|-----|------------------------|-----|
|       |             |               | 試験前     | 試験後 | 試験前                    | 試験後 |
| 実施例 1 | CD-R        | AgRu3at%      | 70      | 70  | 27                     | 30  |
| 実施例 2 | CD-R        | AgRu10at%     | 66      | 66  | 24                     | 27  |
| 実施例 3 | CD-R        | AgRu2Rh1at%   | 69      | 69  | 21                     | 24  |
| 実施例 4 | CD-R        | AgRu4Pd2at%   | 68      | 68  | 25                     | 28  |
| 実施例 5 | CD-R        | AgRu3Ir1at%   | 69      | 69  | 28                     | 30  |
| 実施例 6 | CD-R        | AgRu5Pt3at%   | 67      | 67  | 26                     | 27  |
| 実施例 7 | CD-R        | AgRu7Au1at%   | 66      | 66  | 21                     | 22  |
| 実施例 8 | CD-ROM      | AgRu20at%     | 75      | 75  | 16                     | 18  |
| 実施例 9 | CD-ROM      | AgRu10Pd5at%  | 78      | 78  | 18                     | 19  |
| 比較例 1 | CD-R        | Ag            | 72      | 71  | 21                     | 264 |
| 比較例 2 | CD-ROM      | Ag            | 90      | 89  | 26                     | 248 |
| 比較例 3 | CD-R        | AgRu30at%     | 49      | 49  | —                      | —   |
| 比較例 4 | CD-R        | AgRu20Pd15at% | 42      | 42  | —                      | —   |
| 比較例 5 | CD-R        | AgRu0.3at%    | 71      | 70  | 22                     | 210 |
| 参考例 1 | CD-R        | Au            | 69      | 69  | 24                     | 28  |

[0033] In the optical disk of this invention of an example 1 - an example 9, most maximums of a block error rate are not changing before and after a high-humidity/temperature trial. This is a result equivalent

to the optical disk which has the light reflex layer formed with the gold of the example 1 of reference. On the other hand, in the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison which have a silver light reflex layer, the maximum of the block error rate after a high-humidity/temperature trial is about 10 times before a trial.

[0034] Moreover, in the example 3 of a comparison, and the example 4 of a comparison, a reflection factor is small and has become below the value of standard (65%) of the reflection factor of a write once optical disk (CD-R). In the example 5 of a comparison, the content of a ruthenium is low, and since the chemical stability of a silver alloy is not enough, the increment in a block error rate is not suppressed. It became clear from the above result that the optical recording medium of this invention has a high reflection factor and endurance.

[0035]

[Effect of the Invention] According to invention concerning claim 1 and claim 2 which were mentioned above, by having formed the light reflex layer with the silver-ruthenium alloy or the silver-ruthenium radical alloy, the chemical stability of a light reflex layer improves and it is effective in the ability to offer cheaply the optical recording medium which has a high reflection factor, the outstanding dependability, and endurance.

[0036] Moreover, according to invention concerning claim 3, it is effective in the ability to offer cheaply the optical recording medium of the postscript mold of high performance with the light reflex layer of the silver-ruthenium alloy which has sufficient high reflection factor to compensate attenuation of the light beam by the organic-coloring-matter recording layer, and the outstanding dependability and endurance, or a silver-ruthenium radical alloy.

---

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.